

Перова Мария Сергеевна

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕРМЕТИКИ
НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА НЕОТВЕРЖДАЕМОГО И
ОТВЕРЖДАЕМОГО ТИПА**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Хакимуллин Юрий Нуриевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Морозов Юрий Львович

доктор технических наук, профессор
Хозин Вадим Григорьевич

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Волгоградский государственный
технический университет», г. Волгоград

Защита состоится «21» декабря 2011 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета

Автореферат разослан «12» ноября 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000688186

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.Н. Черезова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Производство и потребление герметизирующих материалов на основе эластомеров постоянно растет. Наибольшее распространение среди них приобрели неотверждаемые герметики на основе бутилкаучука (БК) обладающие агрессивностойкостью, улучшенной газонепроницаемостью и высокой стойкостью к климатическим воздействиям. Они широко применяются в строительстве для герметизации разъемных и неразъемных соединений и конструкций, а также различного рода стыков и швов (межпанельных стыков, в стеклопакетах и т.д.); для изоляции нефтегазопроводов и теплосетей; в электротехнике; в машиностроении для вибро- шумоизоляции; в авиа- и судостроении.

Основные подходы к рецептурностроению неотверждаемых герметизирующих материалов на основе эластомеров были разработаны в 80-е годы 20-го столетия в НИИРПе (Смыслова Р.А. и Танхилевич Р.А.), в ВНИИСтрой полимер (Хайруллин И.К., Поманская М.П.). В настоящее время исследования, разработки и производство таких герметиков ведутся в ФГУП ВНИПИИСтройсырье (Хайруллин И.К., Поманская М.П.), в ООО «ЗГМ» г. Дзержинск (Савченкова Г.А., Артамонова Т.А.), ОАО «Филикровля», ООО НПФ «Гермика» г. Москва, а за рубежом фирмами «Kommerling», «Chemetall» – Германия; «Tremco», «ЗМ» – США; «Fenzi» – Италия и др.

В настоящее время наблюдается тенденция по существенному увеличению объемов производства и расширению областей применения герметиков на основе БК, ужесточаются требования, предъявляемые к ним, появляется необходимость в улучшении их свойств, прежде всего в повышении адгезионных, прочностных характеристик и верхнего температурного предела эксплуатации. В связи с этим возникает потребность в разработке неотверждаемых герметиков на основе БК с улучшенным комплексом свойств по сравнению с существующими.

Одним из основных направлений применения герметизирующих материалов на основе БК является герметизация стеклопакетов. Герметизация первого контура всех производимых в мире стеклопакетов осуществляется только герметиками на основе БК. Для герметизации второго контура ранее использовались герметизирующие композиции на основе БК типа «hot-melt», но и из-за недостаточной теплоустойчивости и хладотекучести в процессе эксплуатации они были вытеснены отверждаемыми двухкомпонентными полиуретановыми и полисульфидными герметиками. Вместе с тем наличие таких преимуществ, как однокомпонентность, высокая газонепроницаемость, хорошая технологичность, недорогое, простое машинное оформление процесса переработки по сравнению с полиуретановыми и полисульфидными герметиками обуславливает актуальность проведения исследований по устранению основных недостатков присущих герметикам на основе БК.

В последние годы разработаны герметики на основе БК с высоким комплексом свойств, лишенные недостатков присущим «hot-melt» герметикам, содержащие такие реакционноспособные олигомеры как уретановые с концевыми изоцианатными группами способные отверждаться в среде каучука. Учитывая перспективность этого направления, возникает необходимость использования такого подхода при разработке новых герметиков на основе БК для герметизации второго контура стек-

лопакетов: изучении процессов отверждения реакционноспособных олигомеров в среде каучука и образующейся структуры, а также свойств таких герметиков.

Цель работы. Разработка неотверждаемых и отверждаемых герметиков на основе БК с улучшенным комплексом свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- оценить влияние состава нефтеполимерных смол (НПС), асфальтено-смолистых веществ (АСВ), сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) на свойства неотверждаемых герметиков на основе БК, а также возможности использования алкилфенолоформальдегидных смол (АФФС) резольного типа в составе таких герметиков;

- установить закономерности влияния дисперсности и полярности поверхности мела на реологические и физико-механические свойства неотверждаемых герметиков на основе БК;

- изучить эффективность использования химически модифицированного малеиновым ангидридом и винилтриэтоксисилом низкомолекулярного БК в качестве адгезионной добавки в неотверждаемых герметиках на основе БК;

- изучить особенности отверждения реакционноспособных олигомеров с различной природой основной цепи и отверждающихся по различному механизму в среде БК. Установить влияния реакционноспособных олигомеров различного типа и их содержания на реологические, адгезионные и физико-механические, свойства герметиков;

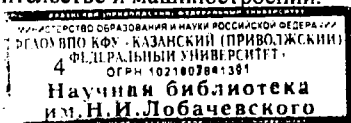
- разработать на основе установленных закономерностей неотверждаемые и отверждаемые герметики на основе БК.

Научная новизна работы. Установлены закономерности влияния состава нефтеполимерных смол на вязкостные, адгезионные и прочностные свойства герметизирующих композиций на основе БК. Показано, что высокая адгезия герметиков к дюралюминию, содержащих НПС, обусловлена сильным кислотно-основным взаимодействием.

Выявлена эффективность использования химически деструктурированного БК, модифицированного малеиновым ангидридом и винилтриэтоксисилом в герметизирующих композициях на основе БК, позволяющая повысить адгезию герметиков к стеклу, к дюралюминию и снизить содержание используемых адгезионных добавок.

Впервые изучены процессы отверждения уретановых форполимеров на основе полиоксипропиленгликолей с концевыми изоцианатными и силантерминированными группами, а также полисульфидных олигомеров в среде БК, структура образующейся в процессе отверждения трехмерной сетки и свойства полученных герметиков.

Практическая ценность работы. В результате установленных в работе закономерностей, разработаны неотверждаемые и отверждаемые герметики на основе БК с улучшенным комплексом свойств, способные эксплуатироваться в более широком температурном интервале, чем существующие, что позволяет расширить области применения таких герметиков. Разработанные герметики могут быть рекомендованы для использования в строительстве и машиностроении.



Апробация работы и публикации. Основные результаты работы были представлены и доложены на IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2009); XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009); X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 2009); XVI и XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Москва – Йошкар-Ола – Уфа – Казань, 2009, 2010); II Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина – 2010» (Москва, 2010); XV Академических чтениях РААСН – международной научно-технической конференции (Казань, 2010); IV Международной конференции–школе по химии и физикохимии олигомеров (Казань, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2011).

Работа удостоена премии VI Республиканского конкурса "Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан" в номинации "Молодежный инновационный проект" (2009 г.)

По материалам диссертации опубликованы 10 статей, в том числе 7 в журналах рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, и 7 тезисов докладов

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 171 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 171 наименование и списка публикаций автора. Диссертация включает 50 таблиц и 63 рисунков.

Благодарность. Автор выражает свою глубокую благодарность к.т.н. Галимзяновой Р.Ю за участие в руководстве работы, к.т.н. Старостиной И.А. и к.т.н. Русановой С.Н. за помощь при обсуждении результатов работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Изучение влияния состава на свойства неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука

Обязательными компонентами герметиков неотверждаемого типа наряду с каучуком являются наполнители, пластификаторы технологические и адгезионные добавки. Как правило, роль наполнителей, пластификаторов и технологических добавок сводится не только к регулированию вязкости композиций при переработке, но зачастую приводит к повышению и прочностных, адгезионных свойств и расширению температурного интервала эксплуатации. Проявление полифункциональных свойств, характерных, например, для НПС и АФФС, которые наряду с эффективным снижением вязкости при переработке, повышением прочности и адгезии к субстратам, обеспечивают возможность эксплуатации таких герметиков при высоких температурах. Учитывая неоднозначность влияния вышеперечисленных компонентов на свойства полимерных композиций и необходимость их улучшения по сравнению с существующими, изучалось влияние различных технологических, адгезионных

добавок, наполнителей на технологические, физико-механические и адгезионные свойства неотверждаемых герметиков на основе БК.

При выборе технологических добавок и пластификаторов кроме их эффективности весьма актуальны вопросы их летучести, особенно, если процессы переработки и эксплуатации герметизирующих композиций протекают при повышенных температурах. С учетом требований, предъявляемых, к неотверждаемым герметикам одними из наиболее подходящих технологических добавок полифункционального типа являются АСВ и НПС. Изучались рубракс, нефтяные битумы марок БН-70/30, битум БН-90/10, и нефтеполимерные смолы следующих марок: С200S (Южная Корея), R-1100S (Япония), марка Б («Нижнекамскнефтехим» Россия). Было установлено, что повышение прочности композиций коррелирует с содержанием в АСВ смол и асфальтенов. Из изученных смол, НПС марки Б оказалась более эффективной и приводит к существенному, по сравнению с исходной, увеличению адгезионной прочности \approx в 2,5 (к дюралюминию) и в 3 раза (к стеклу) (рис.1).

Для выяснения различия влияния состава НПС на адгезию герметиков к дюралюминию, был применен кислотно-основной подход. Было выявлено, что кислотно-

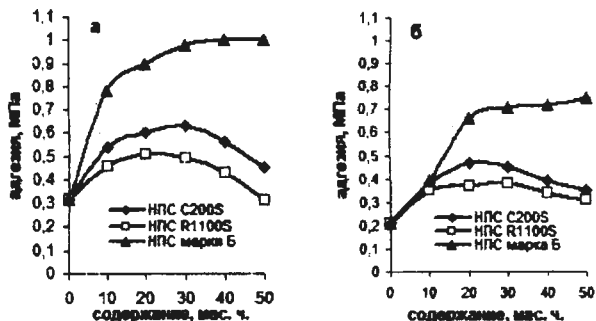


Рис. 1. Влияние содержания НПС на адгезию герметиков к субстратам: (а – стекло, б – дюралюминий).

Состав герметиков: мас.ч.: БК – 100, СЭВА – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5

основные свойства композиций заметным образом меняются в зависимости от марки смолы. Наибольшим приведенным параметром кислотности $(5,6 \text{ мДж/м}^2)^{1/2}$ обладает адгезионное соединение: композиция с НПС марки Б – дюралюминий. Различное влияние НПС на адгезионную способность герметиков связано, очевидно, с разницей их кислотно-основных характеристик. Последние в свою очередь, обусловлены самой химической природой НПС. Для выяснения различий в адгезионном поведении НПС, изучалась структура НПС методами ИКС и ЯМР. Было установлено наличие в НПС марки Б ароматических структур, в отличие от НПС марок С200S, R1100S являющихся алифатическими, что обуславливает сильные кислотно-основные взаимодействия композиций их содержащих с субстратом и соответственно высокие адгезионные свойства.

При введении НПС по сравнению с битумами наблюдается более существенное снижение вязкости композиций, что облегчает переработку таких композиций. Учитывая, что неотверждаемые герметики должны сохранять свои свойства без изменений в течение всего срока эксплуатации изучалось влияние АСВ и НПС на их

стойкость к термоокислительному старению по изменению наиболее чувствительного для такого вида старения показателя – относительного удлинения.

Было установлено, что существенное падение относительного удлинения наблюдается у герметиков с АСВ (рис.2). Это связано с тем, что в процессе старения происходит постепенное улетучивание из битумов наиболее легкой мальтеновой фракции и превращение масел и смол в асфальтены, что приводит к повышению температуры размягчения и в конечном итоге к их охрупчиванию. В отличие от битумов НПС, как видно из рисунка с учетом их природы более стабильны и в меньшей степени изменяют свои свойства со временем (рис. 2), поэтому можно прогнозировать более высокую долговечность герметиков, содержащих НПС.

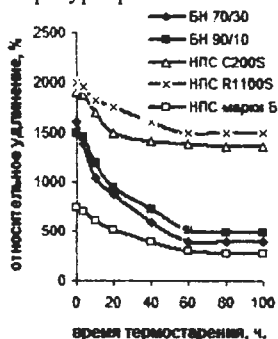


Рис. 2. Влияние времени термоокислительного старения на относительное удлинение при разрыве композиций на основе БК с АСВ и НПС (150°C)

Ранее проведенными исследованиями было установлено, что использование АФФС в неотверждаемых композициях на основе БК эффективно и представляет большой интерес – наряду с улучшением технологичности существенно улучшаются адгезионные и прочностные свойства герметиков.

Учитывая, что такие смолы, являясь термоактивными, способны гомоотверждаться по имеющим концевым метилольным группам, особенно при повышенных температурах, определялся возможный верхний температурный предел переработки композиций на основе БК исключая неконтролируемое отверждение АФФС в их составе. В результате проведенных исследований были определены температурно-временные режимы переработки и, установлена возможность переработки таких композиций механизировано, на существующем оборудовании, при температурах до 140°C, без ухудшения свойств герметиков.

Неотверждаемые герметики на основе БК, как правило, содержат большие количества наполнителей, в основном мела, которые оказывают значительное влияние на физико-механические, вязкостные, технологические и эксплуатационные свойства. Появление новых марок мела с различной дисперсностью и полярностью поверхности предоставляет широкий диапазон возможностей для улучшения свойств неотверждаемых герметиков.

Изучалось влияние дисперсности, содержания, и полярности поверхности мела на свойства неотверждаемых герметиков на основе БК содержащих термопластичные полимеры двух типов: 1. неполярный – полиэтилен; 2. полярный – СЭВА с содержанием винилацетата – 28% мас. С этой целью были использованы следующие наполнители: Winpofil SPT (0,05 мкм), Отукарб 2Х (2 мкм), Отукарб 5Х (5 мкм), МТД-2 (20 мкм). Поверхность частиц негидрофобизированного мела, как известно, является полярной, а гидрофобизированных (стеариновой кислотой) – неполярной. Следует учесть, что все мела за исключением мела МТД-2 гидрофобизированы.

Повышение дисперсности мела для герметиков на основе неполярных полимеров (БК+ПЭВД) приводит к увеличению физико-механических свойств, при этом мел МТД-2 с полярной поверхностью оказался самым неэффективным (рис. 3а).

При увеличении полярности полимерного компонента, в случае полимерной

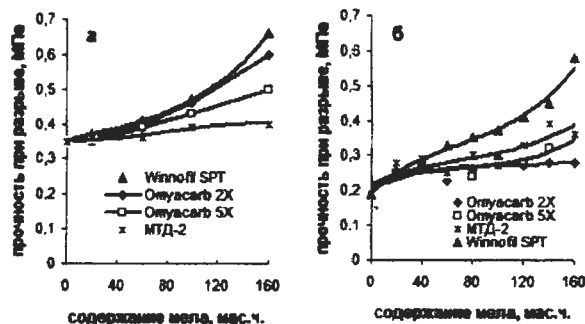


Рис. 3. Влияние содержания и дисперсности мела на прочность неотверждаемых герметиков:

а – (БК+ПЭВД);

б – (БК+СЭВА).

Состав герметиков, мас.ч.: БК – 100, СЭВА или ПЭВД – 20, Пн-6Ш – 10, ТУ П-803 – 5, рубракс – 30

пары (БК+СЭВА) негидрофобизированный мел МТД-2 имеющий полярную поверхность, несмотря на низкую дисперсность, проявляет более сильный усиливающий эффект, чем гидрофобизированные мела с более высокой дисперсностью (рис. 3б.).

Исключением являются композиции с наноразмерным мелом Winnofil SPT. По-видимому, это объясняется тем, что эффекты, связанные с размером частиц и соответственно развитостью поверхности перекрывают эффекты полярности.

Подобные закономерности наблюдаются и при оценке вязкости композиций. Значения эффективной вязкости композиций с неполярными полимерами (БК и ПЭВД) с различными мелями, коррелирует с величиной удельной площади поверхности наполнителей (рис. 4). При использовании полярного полимера (СЭВА) наблюдается более значительный темп увеличения вязкости с увеличением содержания мела, а высокая эффективная вязкость композиции с мелом МТД-2, является следствием более интенсивного межмолекулярного взаимодействия между полярным наполнителем и полярным термопластом (рис. 4б).

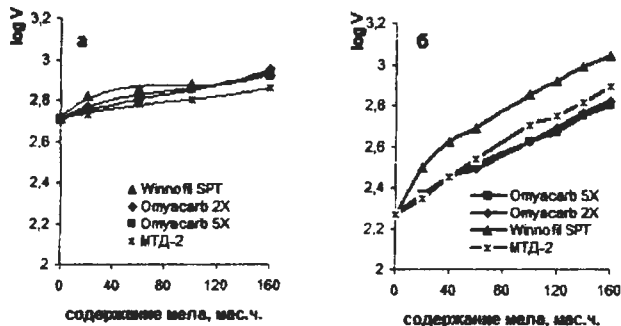


Рис. 4. Влияние содержания, дисперсности и полярности поверхности наполнителей на вязкость композиций на основе следующих полимеров:

а – БК+ПЭВД,

б – БК+СЭВА

Таким образом, можно заключить, что при использовании неполярных полимеров предпочтительнее, в качестве наполнителя, использование гидрофобизиро-

ванных мелов, а с увеличением полярности полимеров – мелов с полярной поверхностью (негидрофобизированных).

Для улучшения свойств герметиков на основе БК в качестве эффективной адгезионной добавки не приводящей к ухудшению газонепроницаемости и агрессивности применяется ПИБ с молекулярной массой 5-20 тыс. Некоторые производители в качестве полимерной основы таких герметиков применяют ПИБ-20. Изучалось влияние молекулярной массы (ММ) БК на свойства герметиков на их основе.

Уменьшение ММ приводит к существенному снижению вязкости композиции и увеличению области неньютоновского характера течения. Было установлено, что существует линейная корреляция между наибольшей неньютоновской вязкостью

для композиций на основе деструктурированного БК и его средневязкостной молекулярной массой.

Как видно из рисунка 6, при молекулярной массе БК равной ~ 20000 появляется излом, что можно связать с образованием в каучуке сетки физических связей. Это позволяет заключить, что при такой ММ БК, композиции на его основе будут обладать пониженной хладотекучестью и повышенной стабильностью при эксплуатации.

Эффективным методом улучшения адгезионных свойств является химическая модификация бутилкаучука. Оценивалась эффективность применения модифицированного малеиновым ангидридом БК в качестве основы неотверждаемых герметиков. Модификация БК МА осуществлялась в лабораторном резиносмесителе в присутствии радикальных инициаторов (α -третбутилпероксиизопропилбензол).

Было установлено, что молекулярная масса БК в результате деструкции каучука пероксимоном по сравнению с исходной (344 тыс.) существенно снижается (табл.1).

Таблица 1 – Адгезионные и прочностные свойства композиций на основе модифицированного МА БК *

Содержание МА, мас.ч.	0	2,5	5	7,5	10
Адгезия, МПа:					
- дюралюминий	0,14	0,18	0,21	0,25	0,22
- стекло	0,16	0,17	0,21	0,23	0,22
Когезионная прочность, МПа	0,02	0,016	0,02	0,021	0,022
Средневязкостная молекулярная масса	17600	15900	14000	13900	13900

* температура модификации – 170°C, время 7 мин.; содержание пероксимоном – 1,25 мас.ч.

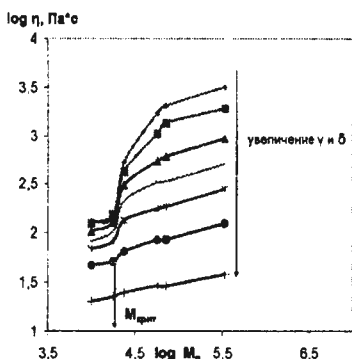


Рис. 6. Изменение характера зависимости вязкости композиций на основе деструктурированного БК от молекулярной массы с увеличением скорости и напряжения сдвига. Температура 120°C.

γ – скорость сдвига,
 δ – напряжение сдвига

Дополнительное введение МА приводит к незначительному снижению молекулярной массы (табл. 1). Факт прививки МА подтверждают данные ИК-спектров и значения кислотных чисел модифицированного БК. Максимальная адгезия к дюралюминию достигается при содержании МА – 7,5 мас.ч.

Так как при химической модификации БК МА и, как было установлено ранее, винилтриэтоксисилом (ВТЭС) в присутствии пероксида в результате протекающей деструкции снижается молекулярная масса БК, то получить герметики на основе такого БК с высокими прочностными свойствами не представляется возможным. Представляло интерес изучить влияния, химически модифицированного МА и ВТЭС БК в качестве адгезионной добавки в композициях на основе БК.

Следует отметить высокую эффективность химически модифицированного как МА, так и ВТЭС БК в качестве адгезионной добавки в неотверждаемых герметиках на основе БК. При сохранении высокой прочности (существенно увеличивается адгезия герметиков к дюралюминию, стеклу и стали, причем, во всем изученном диапазоне дозировок наблюдается когезионный характер разрушения (рис. 7 а, б).

В результате исследований были выбраны оптимальные дозировки адгезионных добавок. Следует отметить, что в случае использования ВТЭС вклад в повышение адгезии вносит увеличение прочности композиций, обусловленное образованием сетчатых структур в результате протекающей силанольной конденсации.

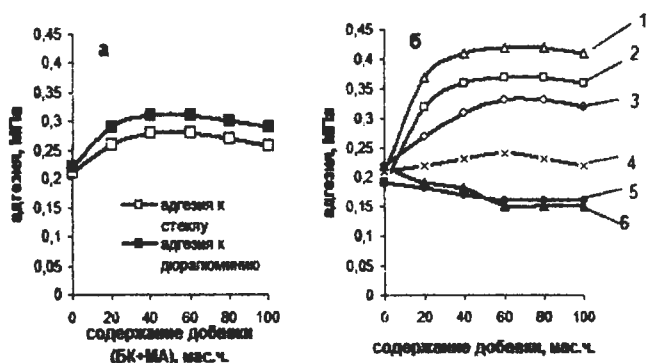


Рис. 7. Влияние содержания добавки :
а – БК-20+МА,
б – БК-20, БК-20 с ВТЭС) на адгезию герметиков состава мас.ч.: БК – 100, ТУ П-803 – 30, масло Пн-6 – 10, рубракс – 30. 1,2,3 – БК-20 с ВТЭС, 4,6,5 – БК-20 соответственно к стеклу, к стали, к дюралюминию

Как правило, для улучшения комплекса свойств (в частности прочностных, а также перерабатываемости) герметизирующих материалов на основе каучуков применяют полиолефины. Ранее было установлено, что использование СЭВА с высоким содержанием винилацетата позволяет повысить когезионные и адгезионные свойства композиций на основе БК наполненных техническим углеродом и снизить вязкость композиций в условиях переработки. Представляло интерес оценить эффективность применения в герметиках на основе БК наполненных мелом, СЭВА с различным содержанием ВА (от 13% до 28%), а также СЭВА с содержанием ВА 28% модифицированного МА 2%.

Когезионная прочность композиций с повышением содержания ПО увеличивается (рис. 5а). До содержания 5-10 мас.ч. прочность композиций с различными ПО имеет близкие значения. Введение СЭВА с ВА 22% приводит к большому повыше-

нию прочности композиций, чем введение таких же количеств СЭВА с ВА 28%, что связано с разницей в прочности самих полиолефинов. Когезионная прочность герметиков повышается с уменьшением содержания ВА в СЭВА.

Композиции с СЭВА с ВА 28% несколько превосходят по значениям адгезии композиции с СЭВА с ВА 14-22%, что связано с большим содержанием винилацетата (рис. 5б).

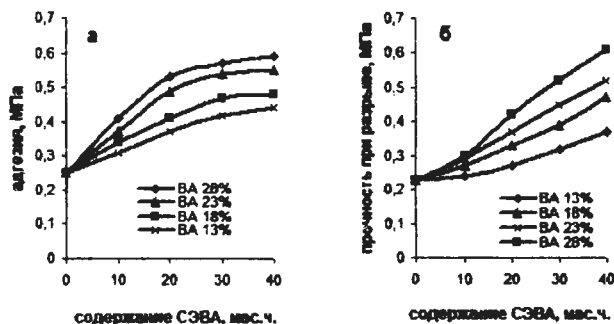


Рис. 5. Влияние содержания СЭВА с различным содержанием винилацетата на когезионную прочность (а), адгезию к диалюминию (б) герметиков на основе БК состава, мас.ч.: БК – 100, мел МТД–2., ТУ П–803 – 5, рубракс – 30

Следует отметить, что когезионный характер разрушения наблюдается только при содержании СЭВА с ВА 28% – 20-30 мас.ч., при дальнейшем увеличении содержания СЭВА он переходит в адгезионный для диалюминия. Для других марок СЭВА во всей области дозировок наблюдается адгезионный разрыв.

В работах проф. Стоянова О.В. с сотр. и V.Bsunor-Legaré описана возможность химической модификации сополимеров этилена с винилацетатом тетраэтоксисиланом. Представлялось интересным изучалась возможность взаимодействия СЭВА с винилтриметоксисиланом (ВТМС) в среде БК.

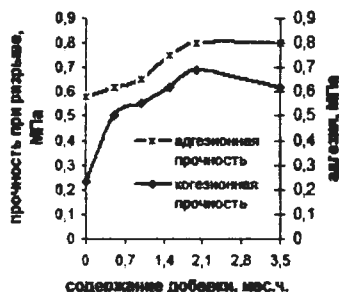


Рис. 8. Зависимость когезионной прочности и адгезии герметиков к диалюминию от содержания ВТМС

исходной, а адгезия в 1,5 раза, (рис.8). Оптимальное содержание ВТМС в герметике составляет 1-2 мас.ч.

Факт прививки ВТМС к СЭВА в результате произошедших полимераналогичных превращений в среде БК подтверждают качественные различия ИК-спектров

В результате прививки силана к полимеру, у него появляются функциональные группы, с помощью которой полимер может быть отвержден по механизму силанольной конденсации. Модификация СЭВА ВТМС в среде бутылкаучука идет по реакции перэтерификации между макромолекулой СЭВА и ВТМС, обусловленной замещением ацетильного фрагмента ссополимера на остаток кремнийорганического модификатора.

Изучалось влияние ВТМС на свойства композиций на основе БК и СЭВА. Прочность герметика после отверждения СЭВАвозрастает в 2,8 раза по сравнению с

модифицированных и немодифицированных образцов (рис. 9). В ИК-спектре модифицированного СЭВА появляются полосы 1110-1180, 1020-1090, 780-830 см^{-1} , характерные для валентных колебаний связей Si-O, Si-O-Si, Si-O-C. Ранее было установлено, что при введении силана в СЭВА появляется расщепление характеристической полосы 1240 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям C-O связи в сложнотерпеновых группах, обусловленное замещением ацетильного фрагмента винилацетата на остаток кремний органического модификатора.

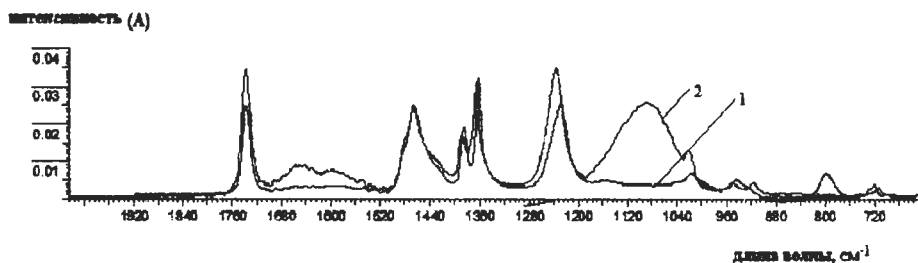


Рис. 9. ИК-спектры сополимера винилацетата модифицированного винилтриметоксисиланом (2) и немодифицированного сополимера винилацетата (1)

Одновременно происходит уменьшение интенсивности характеристической полосы 1462 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям CH_3 – группы винилацетата, что также подтверждает участие в реакции перэтерификации ацетильного фрагмента. Установлено, что при введении ВТМС в композиции на основе БК и СЭВА происходит увеличение адгезионной и когезионной прочности, обусловленное химическим взаимодействием СЭВА с ВТМС, в результате которого в герметике образуется структура по типу полувзаимопроникающей сетки.

Герметики на основе бутылкаучука и реакционноспособных олигомеров

Следует отметить, что недостатками неотверждаемых герметиков на основе БК ограничивающими их применение является невысокая прочность, недостаточная теплостойкость и хладотекучесть. Одним из способов улучшения свойств, как резин, так и неотверждаемых эластомерных композиций является введение реакционноспособных олигомеров, способных отверждаться в среде эластомера. В частности, по этому принципу в настоящее время создаются термоплавкие реакционноспособные герметизирующие композиции (Reactive Hot Melt Sealant).

Такие композиции обладают улучшенными технологическими свойствами при механизированной переработке – температура переработки снижается на 50°C по сравнению с существующими «hot-melt» герметиками, и повышенным комплексом свойств, в том числе прочностных и адгезионных, особенно в случае образования собственной трехмерной структуры (матрицы) отвержденного олигомера в среде эластомерной композиций.

Изучалась эффективность использования в композициях на основе БК уретановых форполимеров с концевыми изоцианатными и силантерминированными группами на основе полиоксипропиленгликолей – лапрола 3603 (СФП-3603) (молекулярная масса – 3600, функциональность по концевым ОН-группам – 3) и лапрола 6003 (СФП-6003) (молекулярная масса – 6000, функциональность по концевым ОН-группам – 3). Прочностные и адгезионные свойства герметиков оценивались после отверждения форполимеров. Отверждение форполимера в герметике осуществлялось путем выдержки полученной композиции в воде при температуре 80°C в течении 24 часов. Затем композиция высушивалась до постоянного веса. Содержание и структура отвержденных в среде БК форполимеров определялись методом золь-гель анализа.

Было установлено, что использование уретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами позволяет улучшить адгезионные и прочностные характеристики герметизирующих композиций, но для повышенной стабильности приходится вводить специальные добавки, которые усложняют и удорожают композицию и даже в этом случае сложно добиться длительных сроков хранения герметиков до применения. Более эффективным представляется использование в композициях на основе БК реакционноспособных олигомеров отверждающихся по принципу силоксановых герметиков. Поэтому уретановые форполимеры с концевыми изоцианатными группами модифицировали органосиланами и получали силантерминированные уретановые форполимеры, которые в дальнейшем вводились в герметик.

Анализ влияния силантерминированного уретанового форполимера на основе лапрола 3603 (СФП-3603) на вязкостные свойства композиций на основе БК (рис. 10) показал, что при его введении существенно снижается вязкость композиций и они ведут себя как неньютоновские жидкости во всем диапазоне скоростей сдвига.

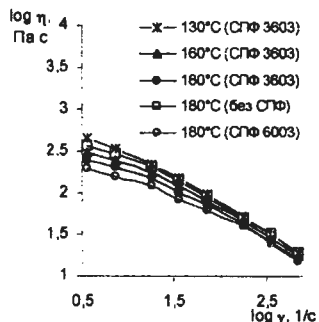


Рис. 10. Зависимость вязкости композиций от скорости сдвига и температуры. Состав мас.ч.: БК – 100, СЭВА – 20, СФП – 40, рубракс – 50, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5

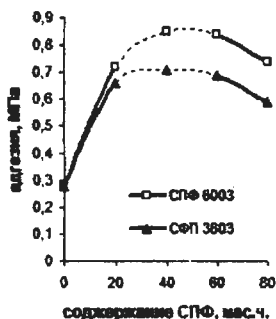


Рис. 11. Зависимость адгезии композиций к стеклу от содержания СФП-3603 и СФП-6003. (— адгезионный разрыв, ---- когезионный разрыв)

Увеличение содержания СФП, а также молекулярной массы полиэфира, приводит к снижению вязкости композиций. Снижение вязкости композиций с ростом

молекулярной массы полиэфира в СФП можно связать с уменьшением в нем содержания уретановых фрагментов.

Адгезионная прочность носит экстремумный характер (рис. 11). Это связано не только с повышением прочности герметика в результате отверждения СФП по принципу силанольной конденсации с образованием трехмерных структур, но и с взаимодействием функциональных групп с поверхностью субстрата.

Изучалась эффективность отверждения СФП в композиции на основе БК. С этой целью проводился золь-гель анализ.

Таблица 2 – Влияние содержания СФП-3003 и 6003 на свойства герметиков на основе БК

Содержание СФП, мас.ч.	марка лапрола	Содержание геля, %	$v_c \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	M_c , г/моль
20	3003	48,38	1,7	6264
	6003	58,1	2,1	5071
40	3003	59,64	2,2	4840
	6003	54,78	2,3	4630
60	3003	57,89	6,7	1589
	6003	52,53	5,2	2048
80	3003	36,87	3,0	3550
	6003	32,59	4,2	2535

Определялись плотность химических поперечных связей (v_c) и молекулярная масса цепи между узлами сетки (M_c).

Как и ожидалось, образование трехмерной структуры происходит в случае обоих форполимеров и содержание гель-фракции примерно одинаково и достигает 50-60%. Химическая плотность цепей сетки отвержденных форполимеров также близка независимо от типа СФП и находится на уровне характерном для резин на основе диеновых эластомеров. Сравнительно высокое содержание золь-фракций связано с гетерофазностью и многокомпонентностью системы, в которой происходит отверждение, в результате чего часть форполимера дезактивируется и не участвует в образовании сетки. Увеличение содержания золь-фракции при содержании форполимеров в композиции более 60, % по-видимому, можно связать с ухудшением условий процесса отверждения форполимера в связи с увеличением полярности и гетерогенности системы.

Отверждение СФП в среде БК по известному механизму в результате силанольной конденсации подтверждают ИК-спектры герметиков модифицированных СФП. Появляясь полосы поглощения, относящиеся к кремнеорганическим фрагментам в области 1020-1090 см⁻¹, 780 см⁻¹, характерные для валентных колебаний связей Si-O, Si-O-Si, Si-OC.

Изучалось возможность отверждения в среде БК полисульфидных олигомеров. Меркаптановые группы в отличие от изоцианатных не вступают в реакцию с водой, что является положительным фактором при хранении. Еще одно преимущество тиоколовых герметиков очевидно при производстве газонаполненных стекло-

пакетов. Герметики на основе жидкого тиокола превосходят полиуретановые герметики по газонепроницаемости, и наиболее близки по этому показателю к герметикам на основе бутилкаучука. Таким образом, можно предположить, что композиции сочетающие свойства полисульфидного олигомера и бутилкаучука будут превосходить по комплексу свойств известные аналоги.

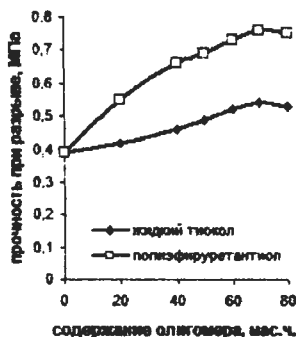


Рис. 12. Когезионная прочность композиций на основе БК модифицированных жидким тиоколом и полиэфируретантиолом, состав мас.ч.: БК – 100, ПЭВД – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5, рубракс – 50

Факт отверждения полисульфидных олигомеров в среде БК бихроматом натрия подтвержден методом ИКС. Было доказано, что в процессе отверждения SH-группы полностью расходуются, что еще раз подтверждает полное протекание реакции по известному механизму (рис. 13).

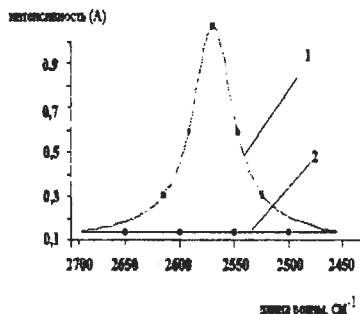


Рис. 13. Изменение сигнала SH-групп герметика на основе полисульфидного олигомера и бутилкаучука
1 – неотвержденная композиция
2 – отвержденная композиция

В работе использовался жидкий тиокол марки НБВ-2 и полиэфируретантиол марки «Меркурий». Отверждение полисульфидного олигомера в среде БК осуществлялось бихроматом натрия. Следует отметить, что отверждение ПСО бихроматом натрия может происходить только в случае его водного раствора, в отсутствии воды отверждение не происходит и композиция может достаточно долго храниться без изменения свойств. После проведения реакции отверждения полисульфидных олигомеров в среде бутилкаучука прочность возрастает в 1,4 раза в случае жидкого тиокола и в 2 раза в случае полиэфируретантиола (рис. 12).

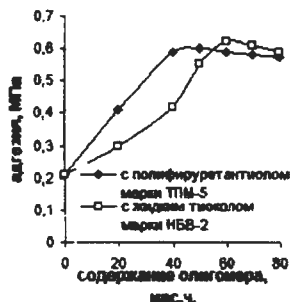


Рис. 14. Адгезия герметиков на основе БК модифицированных жидким тиоколом и полиэфируретантиолом. к стеклу, к дюралюминию

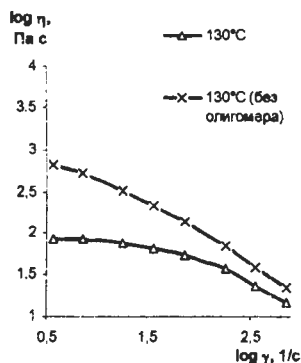


Рис. 15. Зависимость вязкости композиций от скорости сдвига и температуры композиций на основе бутилкаучука и полиэфируретантиола

Адгезионная прочность герметика на основе бутилкаучука и полисульфидных олигомеров существенно возрастает характер разрыва меняется на когезионный в интервале с 20-60 мас.ч (рис. 14).

При введении ПСО существенно снижается вязкость композиций, и они ведут себя как неньютоновские жидкости во всем диапазоне скоростей сдвига (рис. 15). Следует отметить, что композиции с полиэфируретантиолом имеют несколько меньшую вязкость, чем с жидким тиоколом, а температура переработки в обоих случаях снижается на 50°C.

Изучалась эффективность отверждения жидкого тиокола и полиэфируретантиола в композиции на основе БК. С этой целью проводился золь-гель анализ композиции (табл.3).

Таблица 3 – Влияние содержания жидкого тиокола и полиэфируретантиола на свойства композиций на основе БК

Содержание ПСО, мас.ч.	Содержание геля, %	$V_c \cdot 10^{-4}$ моль/см ³	M_c , г/моль
с жидким тиоколом			
20	32,07	3,0	4266
40	47,00	3,5	3657
60	52,43	3,6	3555
80	52,58	2,3	5565
с полиэфируретантиолом			
20	43,30	3,1	3589
40	46,30	3,2	2187
60	52,73	2,3	6086
80	62,54	1,7	8235

Как и ожидалось, происходит образование трехмерной структуры, содержание гель-фракции достигает 40-60%. Увеличение содержания золь-фракции при содержании тиокола в композиции более 50%, по-видимому, можно связать с ухудшением условий процесса отверждения тиокола в связи с увеличением полярности и гетерогенности системы.

По результатам установленных закономерностей разработаны: неотверждаемые герметики, которые не уступают по уровню свойств герметикам фирмы «Koemerling» и отверждаемые содержащие реакционноспособные олигомеры однокомпонентные герметики, которые по уровню свойств не уступают двухкомпонентным герметикам (табл. 4).

Таблица 4 – Свойства разработанных герметиков на основе бутылкаучука

	Неотверждаемые герметики				Однокомпонентные отверждаемые герметики		
	с НПС С 200S	с СЭВА 26 (30мас.ч.)	с адгез. добавкой БК+МА	GD 115 Koeperling	с СПФ	с тиколом НБВ-2	с СЭВА модиф. BTMC
Адгезия, МПа							
- к дюралюминию	0,45	0,45	0,29	0,44	0,8	0,62	0,81
- к стеклу	0,59	0,50	0,26	0,43	0,84	0,67	0,82
характер разрушения	когез	когез.	когез.	когез.	когез	когез.	когез
Когезионная прочность, МПа	0,38	0,31	0,12	0,05	0,94	0,43	0,69
Водопоглощение, % (24 часа при 70°C)	0,21	0,12	0,005	0,12	0,016	0,018	0,1
Пенетрация, мм	3,2	3,4	5,2	4,5	2,8	4,0	2,8

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние состава НПС на свойства неотверждаемых герметиков на основе БК. Установлено, что повышенные адгезионные свойства герметиков, содержащие НПС марки Б являются следствием сильного кислотно-основного взаимодействия с субстратом (приведенный параметр кислотности равен 5,6 ((мДж/м²)^{1/2}).

2. Изучено влияние полярности и содержания мела на вязкостные и физико-механические свойства герметиков неотверждаемого типа на основе БК. Установлено, что при использовании композиций на основе неполярных полимеров предпочтительнее использование гидрофобизированных мелов, с увеличением полярности полимеров – негидрофобизированных мелов (с полярной поверхностью), так как в этом случае наблюдается лучшая совместимость наполнителя с полимером и высокий уровень свойств.

3. Установлена высокая эффективность использования химически модифицированного малеиновым ангидридом и винилтриэтоксисилом низкомолекулярного БК, по сравнению с полиизобутиленом той же молекулярной массы в герметиках на основе бутылкаучука, позволяющая повысить адгезию в случае использования БК с малеиновым ангидридом в 1,4 раза, а в случае использования винилтриэтоксисилом в 2 раза, и снизить содержание используемых адгезионных добавок. Более перспективным является использование химически модифицированного винилтриэтоксисилом низкомолекулярного БК в качестве адгезионной добавки.

4. Изучена возможность использования сополимера этилена с винилацетатом и его модификаций в качестве адгезионных добавок в герметиках неотверждаемого типа. Установлено, что сам сополимер этилена с винилацетатом способен улучшить адгезию герметиков, а сополимер этилена с винилацетатом химически модифицированный малеиновым ангидридом или отвержденный винилтриметоксисилом по-

звolyет существенно улучшить прочностные и адгезионные характеристики герметизирующих композиций в два раза.

5. Изучена эффективность отверждения уретановых форполимеров с концевыми изоцианатными и силантерминированными группами в среде бутилкаучука и структура образующейся вулканизационной сетки. Показано, что при введении форполимера, с концевыми силантерминированными группами в количестве 40–60 мас.ч. увеличивает адгезионную и когезионную прочность герметиков в четыре раза.

6. Впервые установлена возможность получения герметиков на основе бутилкаучука и полисульфидных олигомеров – жидкого тиокола и тиолсодержащего полиэфира. Изучена эффективность отверждения полисульфидных олигомеров в среде БК и структура образующейся сетки. Определены оптимальные составы, условия переработки и отверждения. Разработанные герметики можно рекомендовать для герметизации второго контура газонаполненных стеклопакетов.

7. По результатам проведенных исследований разработаны неотверждаемые герметики на основе БК обладающие улучшенным, по сравнению с существующими, комплексом свойств и отверждаемые герметики на основе БК и реакционноспособных олигомеров значительно превосходящие по технологическим характеристикам (снижена температура переработки на 50°C), температурному диапазону эксплуатации, прочности и адгезии герметики на основе БК типа «hot-melt»

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах рекомендованных ВАК РФ:

1. Перова, М. С. Анализ рынка эластомерных композиций для герметизации стеклопакетов / М.С. Перова, Ю.Н.Хакимуллин // Строительные материалы. – 2010. – №1. – С. 28-34.

2. Перова, М. С. Зависимость свойств неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука наполненных мелом от природы термопласта / М.С. Перова, Л.Р. Галимова, Ю.Н. Хакимуллин // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – №6 – С. 230-235.

3. Перова, М. С. Возможности использования алкилфенолформальдегидных смол в неотверждаемых герметиках на основе бутилкаучука / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – №11 – С.142-147.

4. Перова, М. С. Влияние молекулярной массы олигоизобутиленов на свойства неотверждаемых герметиков / М.С. Перова, Р.Ю. Галимзянова, Ю.Н. Хакимуллин, С.И. Вольфсон // Каучук и резина. – 2011. – №1 – С. 7-9.

5. Perova, M. S. Influence of Maleic Anhydride on Properties of Incongealable Sealants based on Butyl Rubber / M. S. Perova, A. M. Makasheva, Yu. N. Khakimullin // Polym. Sci. – Ser. – 2011. – Vol. 4. – N. 2. – P. 125-128.

6. Перова, М. С. Герметизирующие композиции на основе бутилкаучука и силантерминированных уретановых форполимеров / М.С. Перова, К. А. Антипов, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – №6 – С.15-19.

7. Перова, М. С. Влияние технологических добавок на свойства неотверждаемых композиций на основе бутилкаучука / М.С. Перова, А.А. Шафиков, Р.Ю.

Научные статьи и материалы конференций

1. Перова, М. С. Герметики эластомерного типа для производства стеклопакетов / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы III Воскресенских научных чтений «Полимеры в строительстве». – Казань. – 2009. – С. 67-69.
2. Перова, М. С. Влияние адгезионных добавок на композиции на основе бутилкаучука / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) «физикохимия процессов переработки полимеров». – Иваново. – 2009. – С. 89.
3. Перова, М. С. Влияние молекулярной массы олигоизобутиленов на свойства неотверждаемых герметиков / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин, Р.Ю. Галимзянова, С.И. Вольфсон // Материалы X международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Волгоград. – 2009. – С. 173.
4. Перова, М.С. Влияние молекулярной массы на реологические свойства неотверждаемых композиций на основе бутилкаучука / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин, Р.Ю. Галимзянова, С.И. Вольфсон // Материалы XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Москва–Йошкар–Ола–Уфа–Казань. – 2009. – С. 190-193.
5. Перова, М. С. Модифицированные неотверждаемые композиции на основе бутилкаучука. / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы XIII Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». – Казань. – 2009. – С. 297.
6. Перова, М. С. Композиции на основе бутилкаучука, модифицированные реакционноспособными олигомерами / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы II Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина». – Москва. – 2010. – С. 452.
7. Перова, М. С. Неотверждаемые герметики на основе бутилкаучука, для герметизации стеклопакетов / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы XV Академических чтений РААСН–международная научно-техническая конференция. – Казань. – 2010. – С. 519-525.
8. Перова, М. С. Влияние природы термоэластопласта на реологические свойства наполненных композиций на основе / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» – Москва–Йошкар–Ола–Уфа–Казань. – 2010. – С. 125-128.
9. Перова, М. С. Герметизирующие композиции на основе бутилкаучука модифицированные силантерминированными уретановыми форполимерами / М.С. Перова, К.А. Антипов, Р.Ю. Галимзянова, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы IV Международной конференции–школы по химии и физикохимии олигомеров. – Казань. – 2011. – С. 88.
10. Перова, М. С. Влияние технологических добавок на свойства неотверждаемых герметиков на основе / М.С. Перова, Р.Ю. Галимзянова, Ю.Н. Хакимуллин

// Материалы XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Казань. – 2011. – С 497.

Принятые сокращения и обозначения:

БК	- бутилкаучук
ПИБ	- полиизобутилен
АФФС	- алкилфенолформальдегидная смола
ПО	- полиолефины
АСВ	- асфальтено-смолистые вещества
ВТЭС	- винилтриэтоксисилан
ВТМС	-винилтриметоксисилан
СЭВА	- сополимер этилена с винилацетатом
ПЭВД	- полиэтилен высокого давления
ММ	- молекулярная масса, г/моль

Соискатель



Перова М.С.

Заказ № 322

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ
420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68